

TANABE 1988

JP86-224670

63-81173

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-81173

⑮ Int. Cl.

C 09 D 3/49

5/25

識別記号

PMC  
PMB

庁内整理番号

A-7224-4J  
B-7224-4J

⑬ 公開 昭和63年(1988)4月12日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全10頁)

⑭ 発明の名称 自己潤滑性ポリアミドイミド絶縁塗料

⑯ 特 願 昭61-224670

⑰ 出 願 昭61(1986)9月22日

Low MW PTFE Resins,  
Amzml Compd. ORG. Reso Sol.  
nikox-06 CH2LPTB

⑱ 発 明 者 田 辺 文 男 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電気工業株式会  
社内  
TANABE  
⑲ 発 明 者 田 中 武 彦 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電気工業株式会  
社内  
TANAKA  
⑳ 出 願 人 日東電気工業株式会社 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号  
㉑ 代 理 人 弁理士 澤 喜代治

UNEXAMINED, NITTO ELECTRIC IND. Co.

Low MW. PTFE.

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

自己潤滑性ポリアミドイミド絶縁塗料

## 2. 特許請求の範囲

(1) ポリアミドイミド樹脂を主成分とする絶縁塗料に、ポリエチレン系樹脂又は低分子量四フッ化エチレン樹脂と有機金属化合物を混合したことを特徴とする自己潤滑性ポリアミドイミド絶縁塗料。  
(2) 有機金属化合物が、金属石鹼又は金属のアルコキシド、アシレート、キレート或いはその誘導体である特許請求の範囲第1項に記載の自己潤滑性ポリアミドイミド絶縁塗料。  
(3) 有機金属化合物の添加量が、ポリアミドイミド樹脂に対し、金属量として0.0001%~5重量%である特許請求の範囲第1項又は第2項のいずれかに記載の自己潤滑性ポリアミドイミド絶縁塗料。  
(4) 有機金属化合物の添加量が、ポリアミドイミド樹脂に対し、金属量として0.0001~3重量%である特許請求の範囲第3項に記載の自己潤滑性ポリアミドイミド絶縁塗料。

滑性ポリアミドイミド絶縁塗料。

(5) 金属石鹼がナフテン酸、オクチル酸などの亜鉛塩、鉄塩、銅塩、鉛塩、マンガン塩、コバルト塩、錳塩、セシウム塩、カルシウム塩、ニッケル塩、バリウム塩、或いはクロム塩である特許請求の範囲第2項ないし第4項のいずれかに記載の自己潤滑性ポリアミドイミド絶縁塗料。

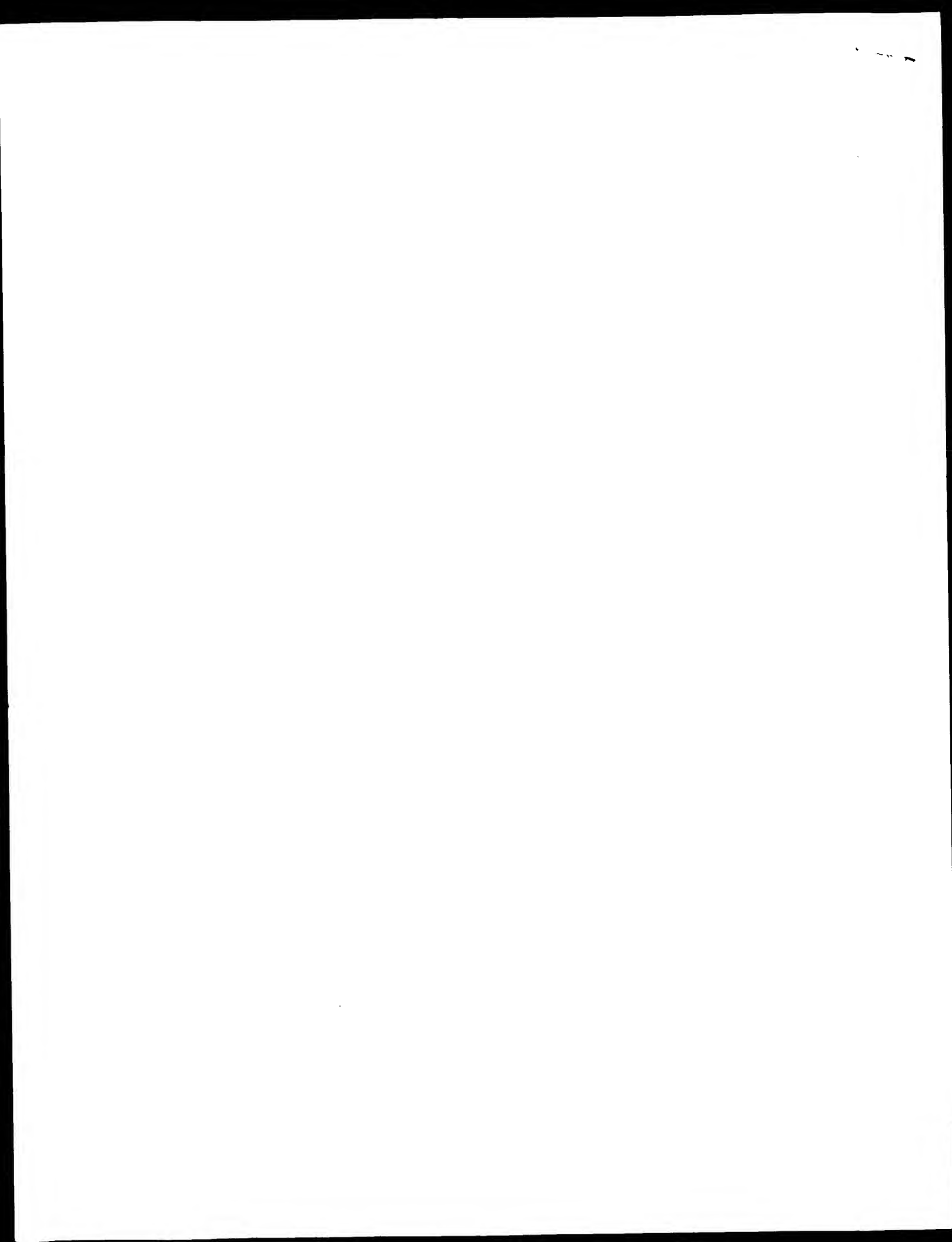
(6) ポリエチレン系樹脂又は低分子量四フッ化エチレン樹脂の添加量が、ポリアミドイミド樹脂に対し0.1~15重量%である特許請求の範囲第1項ないし第5項のいずれかに記載の自己潤滑性ポリアミドイミド絶縁塗料。

(7) ポリエチレン系樹脂又は低分子量四フッ化エチレン樹脂の添加量がポリアミドイミド樹脂に対し0.3~5重量%である特許請求の範囲第6項に記載の自己潤滑性ポリアミドイミド絶縁塗料

## 3. 発明の詳細な説明

## (a) 産業上の利用分野

本発明は、電線等の導体被覆用のエナメル等用いられる、自己潤滑性ポリアミドイミド絶縁



料に関するものである。

#### (b) 従来の技術

ポリアミドイミド絶縁塗料は、耐熱性及び機械的強靱性に優れたエナメルワニスとして、H種クラスの電動工具用モータ、ハーモニックモータ等の高温特殊器のマグネットワイヤ用エナメルとして用いられている。

特にその機械的強靱性の高さから、二重被覆マグネットワイヤのトップコートとしても有用な絶縁塗料である。

しかしながら、ポリアミドイミド絶縁塗料は、機械的強靱性は優れているものの、巻線加工の際、必要とされる滑り性(静摩擦係数の低さ)は、持ち合わせていないため、巻線工程において、巻線機のニードル、プーリ等によって傷付けられ、この結果、所望の電気的特性が得られないばかりであった。

このため、従来ではポリアミドイミド絶縁塗料に限らず、一般の絶縁塗料にもこのような滑り性を付与するために次の様な手段が講じられている。

に悪影響を及ぼし、耐熱性を低下させるばかりであった。

更に、上記④の方法では、絶縁塗料自体に潤滑性を付与するものであり、最も合理的な方法であるが、十分な自己潤滑性が得られないばかりであった。

本発明は、ポリアミドイミド絶縁塗料本来の有する機械的強靱性、耐熱性を損なうことなく、自己潤滑性の優れた、自己潤滑性ポリイミドアミド絶縁塗料を提供することを目的とするものである。

#### (d) 問題点を解決するための手段

本発明者は、上記問題点を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、有機金属化合物を添加するとポリアミドイミド絶縁塗料本来の有する各特性を損なうことなく、自己潤滑性の優れたポリアミドイミド絶縁塗料が得られることを見出し、本発明を完成するに至ったものである。

即ち、本発明は、ポリアミドイミド樹脂を主成分とする絶縁塗料に、ポリエチレン系樹脂又は低

①電線にワニスを塗布焼付けた後、又は巻線時絶縁電線に潤滑油、例えば流動パラフィン、固形パラフィン又はカルナバワックス等を塗布する。

②電線に二重被覆コートを形成し、該二重被覆コートのうち最外層にナイロン或いはポリエチレン等の静摩擦係数の低い樹脂をオーバコートする。

③予め、絶縁塗料に低分子量ポリエチレンを混合し、これを電線に塗布焼付けて絶縁被膜を形成したり(特公昭51-28420号公報)、或いは絶縁塗料にフッ素系樹脂の低分子量物質を混合し、これを電線に塗布焼付けて絶縁被膜を形成する(特公昭54-38616号公報)。

#### (c) 発明が解決しようとする問題点

しかしながら、上記①の方法では、十分な潤滑性を得るにあたって塗布量の調整が困難であり、塗布量が、少量であると潤滑性が無く、又多すぎると、含浸ワニスとの接着性に困難が生じる等の問題が生じる。

又、上記②の方法では、製造工程が煩雑となると共に、最外層に用いられる樹脂が、下層絶縁体

を混合したことを特徴とするものである。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明において用いられるポリアミドイミド樹脂は、従来より知られている各種の原料を用いて得る事ができ、例えば三塩基酸無水物モノハライドとポリアミンとより得るもの(例えば、USP3,260,691やUSP3,347,828等)、アミド基を有する四塩基酸二水物とポリアミンより得るもの(例えば、USP3,355,427やUSP3,453,292等)、三塩基酸無水物とポリイソシアネートより得るもの(例えば、USP3,300,420、USP3,314,923、USP3,541,038等)などのほか、三塩基酸無水物、環状ラクタムおよびポリイソシアネートの反応により得られるもの、三塩基酸無水物、アミノカルボン酸およびポリイソシアネートの反応により得られるもの、三塩基酸無水物モノハライド、ポリアミンおよびポリイソシアネートの反応により得られるもの、二塩基酸ハライド、四塩基酸無水物およびポリアミンの反応により得られるもの、三

ルキレンの反応により得られるもの、等がある。  
又これら原料の組み合わせ方を変えたり、三塩基酸無水物の一部或いは全部を他の多塩基酸、もしくはその誘導体に置き換えて得る事もできる。

本発明において、用いられるポリアミドイミド樹脂は、これら色々な原料の組み合わせ方のうち、いずれの組み合わせ方を採用してもよいが、ポリアミドイミド樹脂中のアミド成分とイミド成分の割合は、アミド/イミドが80/20~20/80の範囲のものが優れた特性の絶縁塗料が得られるから好ましい。

次に、上記ポリアミドイミド樹脂を得るための原料として有用なものについて説明する。

ポリアミドイミド樹脂を得るに際し、用いられる原料のうちでポリイソシアネートの例としては芳香族、脂肪族、脂環族のポリイソシアネートがあり、例えばジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、ジフェニエーテル-4,4'-ジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、 $\alpha$ -

とより得られるジアミドジカルボン酸二無水物、2モルの三塩基酸と1モルのジアミンより得られるジイミドジカルボン酸、1モルの三塩基酸無水物と1モルのアミン酸とより得られるイミドジカルボン酸、2モルの五員環或いは六員環を形成しうる不飽和二塩基酸と1モルのジアミンより得られるジラクタムジカルボン酸等が挙げられる。これらの各種多塩基酸及びその無水物のほかに、トリメリット酸モノクロライド、イソフタル酸ジクロライド、テレフタル酸ジクロライド等の酸ハライドも使用できる。

ポリアミンの例としては、芳香族、脂肪族、脂環族のポリアミンがあり、例えば4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニエーテル、 $\alpha$ -フェニレンジアミン、 $p$ -フェニレンジアミン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、 $\alpha$ -キシリレンジアミン、 $p$ -キシリレンジアミン等が挙げられる。

アミノ酸の例としては、グリシン、 $\beta$ -アラニン、 $\epsilon$ -アミノカプロン酸、 $p$ -アミノ安息香酸

キシリレンジイソシアネート、 $p$ -キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、エチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネートの三量体、イソホロンジイソシアネートの三量体、ポリフェニル-ポリメチレン-ポリイソシアネート等、又これら各種のポリイソシアネートのイソシアネート基をフェノール性水酸基、アルコール性水酸基を持つ化合物や環状ラクタムにより安定化させた、いわゆる安定化ポリイソシアネート等が挙げられる。そして、これらは各々単独もしくは混合して使用される。

多塩基酸の例としては、芳香族、脂肪族、脂環族のポリカルボン酸及びその誘導体があり、例えばトリメリット酸、トリメリット酸無水物、ピロメリット酸、ピロメリット酸二無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸、イソフタル酸、テレフタル酸、アジピン酸、セバシン酸等のほか、2モルの三塩基酸モノハライドと1モルのジアミン

等が挙げられる。

ジアミンと反応して五員環或いは六員環を形成し得る不飽和二塩基酸の例としては、イタコン酸、アコニット酸等が挙げられる。

環状ラクタムの例としては $\epsilon$ -カプロラクタム、 $\delta$ -バレロラクタム、 $\omega$ -ラウロラクタム等が挙げられる。

炭酸アルキレンの例としては、炭酸エチレン、炭酸プロピレン等が挙げられる。

これらの中でも、トリメリット酸無水物に代表される多塩基酸と、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネートに代表されるポリイソシアネートを用いるのが、合成反応の容易さ、反応副生物の無いこと、価格、ワニス特性、電線特性の面から見て好ましい。

上記多塩基酸とポリイソシアネートの配合比率は、多塩基酸1当量に対し、ポリイソシアネート0.9~1.1当量である事が望ましい。

反応は、無溶剤下或いは溶剤下の両方で行うことができるが、反応の調節の容易性から溶剤下で

行うことが望ましい。

かかる溶剤としては、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、クレゾール、トルエン、キシレン、ソルベントナフサ、アセトン等が挙げられる。

上述した原料からポリアミドイミドワニスを作成した後、ポリエチレン系樹脂、又は低分子量四フッ化エチレンを混合する。

用いるポリエチレン系樹脂としては、特に限定されるものではなく、低密度、高密度ポリエチレン、或いはアイオノマー樹脂等が挙げられる。

これらのポリエチレン系樹脂のノルトインデックス(MI)は0.2以上のものが特に好ましく、0.2未満のものでは、ポリアミドイミドワニス中への均一混合が難しく、作業性、電線外観に悪影響をもたらすので好ましくない。

そして、その添加量は、ポリアミドイミド樹脂に対し0.1~15重量%の範囲とするのが好ましく、0.1重量%未満では滑り性に対し効果がなく、一方、15重量%を超えると、滑り性は良

I 100以上、分子量3000、密度0.94~0.95)、A(MI 100以上、分子量約6000、密度0.91~0.93)、AH-6(MI 100以上、分子量約6000、密度0.94~0.96)、三井石油化学工業(株)社製の高密度ポリエチレンであるハイゼックス1300J(MI 20、密度0.965)、ハイゼックス2200J(MI 5.5、密度0.968)、ネオゼックス45200(MI 20、密度0.945)等が挙げられる。

又、上記アイオノマー樹脂の市販品の例としては、三井デュボンポリケミカル社製のハイラミン1702(MI 14、密度0.95)、ハイラミン1557(MI 5.0、密度0.95)、ハイラミン1707(MI 0.9、密度0.95)等が挙げられる。

又、本発明に用いられる低分子量四フッ化エチレン樹脂としては、微粉末、或いは分散液の状態

好であるが、ポリアミドイミド樹脂本来の有する特性、特に耐熱性を損なうので好ましくないのであり、特に0.3~5重量%の範囲とするのが望ましい。

又、これらのポリエチレンは単独又は2種以上の混合系として使用してもよいのである。

添加方法は上記のポリエチレン系樹脂微粉末をそのまま絶縁塗料中に添加しても良いし、ポリエチレン系樹脂を絶縁塗料中に添加後加熱溶解してもよいのである。又、予め、上記のポリエチレン系樹脂或いはポリエチレン系樹脂粉末をキシレン等に加熱溶解後、或いは加熱溶解後、冷却し分散液をえた後、絶縁塗料中に添加してもよいのである。

上記ポリエチレン樹脂の市販品の例としては、日本コニカ(株)製のNUC-8360(MI 20、密度0.915)、NUC-8507(MI 0.8、密度0.923)、NUCG-5381(MI 20、密度0.924)、BASFジャパン(株)社製のポリエチレンワックスであるAF-31(M

ポリアミドイミド絶縁塗料中にそのまま、或いは予めその分散液としてから添加し混合される。

上記低分子量四フッ化エチレン樹脂の添加量は、ポリエチレン系樹脂と同様の観点より、ポリアミドイミド樹脂に対し0.1~15重量%の範囲とするのが好ましい。

そして、本発明の最も大きな特徴は、上記ポリアミドイミド樹脂に、上記のポリエチレン樹脂又は低分子量四フッ化エチレン樹脂を混合し、かくして得られたポリアミドイミド絶縁塗料に対し、潤滑助剤である有機金属化合物を添加した点、にある。

上記有機金属化合物としては、金属石鹼又は金属のアルコキシド、アシレート、キレート或いはその誘導体が挙げられる。

上記金属石鹼としては、ナフテン酸、オクチル酸などの亜鉛塩、鉄塩、銅塩、鉛塩、マンガン塩、コバルト塩、錳塩、セシウム塩、カルシウム塩、ニッケル塩、バリウム塩又はクロム塩等が挙げら

又、上記金属のアルコキシド、アシレート、キレート或いはその誘導体において、用いられる金属としては、マグネシウム、チタン、ジルコニウム、アルミニウムが挙げられる。

上記金属のアルコキシドの具体例としては、テトラ-*i*-プロポキシチタン、テトラ-*n*-ブトキシチタン、およびそれらのポリマー、テトラキス(2-エチルヘキソキシ)チタン、テトラステアロキシチタン、ジ-*i*-プロポキシ・ビス(アセチルアセトナト)チタン、ジ-*n*-ブトキシ・ビス(トリエタノールアミナト)チタン、ジヒドロ・ビス(ラクタト)チタン、テトラ-*n*-ブトキシジルコニウム、トリ-*i*-プロポキシアルミニウム、ジ-*i*-プロポキシマグネシウム等が挙げられる。

上記金属のアシレートの具体例としては、チタニウム-*i*-プロポキシオクチレングリコレート、チタニウムステアレート、オキソチタンビス(モノアンモニウムオキサレート)、トリ-*n*-ブトキシチタンモノステアレート又そのポリマー、*i*-プロポキシチタンジメタクリレート-*i*-ステ

そして、その添加方法としては、そのまま添加しても良いが、*N*-メチル-2-ピロリドン、クレゾール、キシレン等の溶剤で希釈して添加してもよい。

このようにして、滑り性の優れた自己潤滑性ポリアミドイミド絶縁塗料が得られる。

この絶縁塗料は、導体被覆用として用いられるが、直接導体上に使用してもよいし、又最外層にオーバコートとして塗布焼付けでもよい。

#### (e) 作用

本発明の自己潤滑性ポリアミドイミド絶縁塗料は、上記構成を有し、ポリアミドイミド塗料にポリエチレン系樹脂又は低分子量四フッ化エチレン樹脂のみを添加したものに比べて、有機金属化合物が被膜の自己潤滑性を向上させると共に被覆電線の外観を良好にする作用を有するのである。

#### (f) 実施例

以下、本発明を実施例に基づいて詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

以下の実施例において、反応は5ℓの4つ口フ

アレート、*i*-プロポキシチタントリス(4-アミノベンゾエート)、ポリヒドロキシチタンステアレート、ジルコニウムステアレート、トリ-*i*-ブトキシジルコニウムステアレート等が挙げられる。

上記金属のキレートの具体例としては、プロパンジオキシチタン(アセチルアセトナト)(エチルアセトアセテート)、ビス(アセチルアセテート)チタンオキシド、ジルコニウムアセチルアセトン、ジルコニウムアセト酢酸エステル、アルミニウムアセチルアセトン等が挙げられる。

上記有機金属化合物の添加量は、ポリアミドイミド絶縁塗料中のポリアミドイミド樹脂分に対し、金属量として0.0001~5重量%、好ましくは0.0001~3重量%の範囲とするのが望ましい。添加量が0.0001重量%未満であると、滑り性に対して効果が不十分となり、一方、5重量%を超えるとワニスのゲル化を生じることがあるので好ましくない。

これらの有機金属化合物は、単独又は2種以上の混合系で使用してもよいのである。

ラスコを用い、冷却管、温度計、温度調節管、窒素導入管、攪拌機を取付け、マントルヒータにより、加熱した。

又、絶縁塗料の粘度はB型粘度計で測定し、所定粘度に至るまで加熱攪拌を行いつつ反応させた。

更に、下記各実施例および各比較例における絶縁塗料の塗布焼付けは、炉長5m、炉温450℃(上部)、380℃(中部)、360℃(下部)とし、芯線径1mmで線速15m/minにて行った。

得られた絶縁電線の特性は滑り性(静摩擦係数)を除きJIS-C-3003に従って行った。

静摩擦係数(滑り性)の測定は、東洋精機(株)製の電線滑り試験器を用い、傾斜台上において、4条の電線を同一平面上に末広がり状に張設し、その上にこの4条の電線と交差する様に別の電線を2条平行に巻いたソリをのせ、これを水平位置から徐々に傾斜させ、ソリの滑り開始の角度をタングェント目盛りで読みとった。尚、ソリの重量は200gに設定した。

## ポリアミドイミド絶縁塗料の製造

## 参考例1 (アミド/イミドが50/50)

トリメリット酸無水物806g、ジフェニルメタンジイソシアネート1050g、N-メチル-2-ピロリドン3608gを4つ口フラスコ中にて攪拌しながら徐々に温度を上昇させた。温度100℃で2時間反応させた後、更に150℃まで昇温した。この間窒素ガスの発生を伴いながら、塗料の色相は淡黄色から茶褐色に変化すると共に、溶液粘度が上昇した。温度150℃で加熱反応を続け、溶液粘度が30ボイズ(温度30℃)になった時点で加熱を止め、放冷してポリアミドイミド絶縁塗料を得た。

## 参考例2 (アミド/イミドが75/25)

イソフタル酸83g(0.5mol)、無水トリメリット酸96g(0.5mol)、ジフェニルメタンジイソシアネート250g(1.0mol)、N-メチル-2-ピロリドン833gを4つ口フラスコ中にて攪拌しながら徐々に温度を上昇させた。温度100℃で2時間反応させた後、更に150℃まで昇温

## 比較例1

参考例1で得られた絶縁塗料を、そのまま電線上に7回塗装で焼付けたものを用いた。

## 比較例2

参考例1で得られた絶縁塗料1000g(ポリアミドイミド樹脂分33重量%)に対し、ポリエチレン樹脂NUC-8360(日本コニカ(株)製、MI65、密度0.915)を3.3g添加したものをを用いた。

添加方法は上記NUC-8360 3.3gをキシレン64g中で加熱溶解した後冷却し、分散液とした後、これを参考例1で得られた絶縁塗料に添加し、均一になるまで攪拌、混合し、これを電線に7回塗装で焼付けたものを用いた。

## 比較例3

市販のポリエステルイミド塗料を電線に7回塗装で焼付けた上に、比較例2で得た絶縁塗料を1回焼付けてオーバコートしたものをを用いた。

した。この間炭酸ガスを発生しながら、塗料の色相は淡黄色から茶褐色に変化すると共に、溶液粘度が上昇した。

温度150℃で加熱反応を続け、溶液粘度が30ボイズ(温度30℃)になった時点で加熱を止め、放冷してポリアミドイミド絶縁塗料を得た。

## 参考例3 (アミド/イミドが25/75)

無水トリメリット酸96g(0.5mol)、ジフェニルメタンジイソシアネート250g(1.0mol)、N-メチル-2-ピロリドン883gをフラスコ内にて攪拌しながら徐々に温度を上昇させ温度約120℃で反応させた。この間、炭酸ガスを発生しながら、塗料の色相は淡黄色から茶褐色に変化すると共に、溶液粘度が上昇した。炭酸ガスの発生が認められなくなった時点で、温度を約60℃まで下げ、無水ピロメリット酸109g(0.5mol)を添加し、加熱攪拌を行うと再び炭酸ガスが発生し、溶液粘度が30ボイズ(温度30℃)になった時点で加熱を止め放冷し、ポリアミドイミド絶縁塗料を得た。

低分子量四フッ化エチレン分散液(ゲイキン工業(株)製、LD-1、固形分含有量6重量%)13.8gを添加し、均一になるまで攪拌、混合し、これを電線に7回塗装で焼付けたものを用いた。

## 比較例5

参考例1で得た絶縁塗料に代えて、参考例2で得た絶縁塗料を用いた以外は比較例1と同様にして得たものを用いた。

## 比較例6

参考例1で得た絶縁塗料に代えて、参考例2で得た絶縁塗料を用いた以外は比較例2と同様にして得たものを用いた。

## 比較例7

参考例1で得た絶縁塗料に代えて、参考例2で得たものを用いた以外は、比較例3と同様にして得たものを用いた。

## 比較例8

参考例1で得た絶縁塗料に代えて、参考例2で得たものを用いた以外は比較例4と同様にして得

## 比較例 9

参考例 1 で得た絶縁塗料に代えて、参考例 3 で得た絶縁塗料を用いた以外は比較例 1 と同様にして得たものを用いた。

## 比較例 10

参考例 1 で得た絶縁塗料に代えて、参考例 3 で得た絶縁塗料を用いた以外は比較例 2 と同様にして得たものを用いた。

## 比較例 11

参考例 1 で得た絶縁塗料に代えて、参考例 3 で得た絶縁塗料を用いた以外は比較例 3 と同様にして得たものを用いた。

## 比較例 12

参考例 1 で得た絶縁塗料に代えて、参考例 3 で得た絶縁塗料を用いた以外は比較例 4 と同様にして得たものを用いた。

## 実施例 1

比較例 2 で得られた絶縁塗料 500g に、テトラチルチタネート(金属量 14.1 重量%)0.08g を  $\eta$  クレゾール 1.5g に希釈した溶液を

ドイミド樹脂分 33%) に、BASF ジャパン社製のポリエチレンワックス AF-31 (MI 100 以上、分子量 3,000、密度 0.94~0.95) 1.7g をキシレン 34g 中で加熱溶解した後、冷却して得た分散溶液を添加し、均一になるまで攪拌、混合した後、これに、ナフテン酸コバルト 0.83g を  $\eta$  クレゾール 6g に希釈した溶液を徐々に添加し均一になるまで攪拌、混合して本発明の自己潤滑性ポリアミドイミド絶縁塗料を得た。

この絶縁塗料を、実施例 2 と同様に、市販のポリエステルイミド塗料の上にオーバーコートした。

## 実施例 4

参考例 1 で得られた絶縁塗料 500g (ポリアミドイミド樹脂分 33 重量%) に、三井デュボンポリケミカル社製のアイオノマレジン、ハイミラン 1702 (MI 14、密度 0.95) 1.7g をキシレン 34g で加熱溶解した後、冷却して得た分散溶液を添加し、均一になるまで攪拌、混合した。次いで、これに、ナフテン酸マンガン 1.6

徐々に添加し均一になるまで攪拌、混合して本発明の自己潤滑性ポリアミドイミド絶縁塗料を得た。

かくして得られた絶縁塗料を電線に 7 回塗装して焼付けたものを用いた。

## 実施例 2

参考例 1 で得られた絶縁塗料 500g (ポリアミドイミド樹脂分 33 重量%) に、ポリエチレン樹脂 NUC-8507 (日本ユニカ(株)製、MI 0.8、密度 0.923) 0.8g をキシレン 16g 中で加熱溶解した後、冷却して得た分散液を添加し、更に、これに、ジ-n-ブトキシ・ビス(トリエタノールアミナト)チタン 0.008g を  $\eta$  クレゾール 0.2g に希釈した溶液を徐々に添加し、均一になるまで攪拌、混合して本発明の自己潤滑性ポリアミドイミド絶縁塗料を得た。

この絶縁塗料は、市販のポリエステルイミド塗料を電線に 7 回塗布焼付けた上に、1 回焼付けられ、これによってオーバーコートしたものを用いた。

## 実施例 3

参考例 1 で得られた絶縁塗料 500g (ポリアミ

ドイミド樹脂分 33 重量%) に、低分子量四フッ化エチレン分散液(ガイキン工業(株)社製、LD-1、固形分含有量 6 重量%) 13.8g を添加し、均一になるまで攪拌、混合した。次いで、これに、オクテン酸ジルコニウム(金属量 12 重量%) 0.5g を  $\eta$  クレゾール 10g に希釈した溶液を徐々に添加し均一になるまで攪拌、混合して本発明の自己潤滑性ポリアミドイミド絶縁塗料を得た。

この絶縁塗料を、実施例 2 と同様に、市販のポリエステルイミド塗料の上にオーバーコートした。

## 実施例 5

参考例 1 で得られた絶縁塗料 500g (ポリアミドイミド樹脂分 33 重量%) に、低分子量四フッ化エチレン分散液(ガイキン工業(株)社製、LD-1、固形分含有量 6 重量%) 13.8g を添加し、均一になるまで攪拌、混合した。次いで、これに、オクテン酸ジルコニウム(金属量 12 重量%) 0.5g を  $\eta$  クレゾール 10g に希釈した溶液を徐々に添加し均一になるまで攪拌、混合して本発明の自己潤滑性ポリアミドイミド絶縁塗料を得た。

この絶縁塗料を、実施例 2 と同様に、市販のポリエステルイミド塗料の上にオーバーコートした。

## 実施例 6

参考例 1 で得られた絶縁塗料 500g (ポリアミ



ドイミド樹脂分33重量%)に、ポリエチレン樹脂NUCG-5381(日本コニカ(株)製、MI20、密度0.924)3.3gを添加した。

添加方法はNUCG-5381 3.3gをキシレン64g中で加熱溶解した後冷却して分散溶液とし、これを添加した。更に、これに、テトラ-n-ブチルジルコニウム(金属量23.8重量%)0.7gをmクレゾール3.2gに希釈した溶液を徐々に添加し均一になるまで攪拌、混合して本発明の自己潤滑性ポリアミドイミド絶縁塗料を得た。

この絶縁塗料は、市販のポリエステルイミド塗料を7回塗布焼付けた電線上に、1回焼付けられ、これによってオーバコートして得たものを用いた。

実施例7  
参考例1で得た絶縁塗料に代えて、参考例2で得た絶縁塗料を用いた以外は、実施例1と同様にして得たものを用いた。

#### 実施例8

参考例1で得た絶縁塗料に代えて、参考例2で

得た絶縁塗料を用いた以外は、実施例1と同様にして得たものを用いた。

#### 実施例14

参考例1で得た絶縁塗料に代えて、参考例3で得た絶縁塗料を用いた以外は、実施例2と同様にして得たものを用いた。

#### 実施例15

参考例1で得た絶縁塗料に代えて、参考例3で得た絶縁塗料を用いた以外は、実施例3と同様にして得たものを用いた。

#### 実施例16

参考例1で得た絶縁塗料に代えて、参考例3で得た絶縁塗料を用いた以外は、実施例4と同様にして得たものを用いた。

#### 実施例17

参考例1で得た絶縁塗料に代えて、参考例3で得た絶縁塗料を用いた以外は、実施例5と同様にして得たものを用いた。

#### 実施例18

得た絶縁塗料を用いた以外は、実施例2と同様にして得たものを用いた。

#### 実施例9

参考例1で得た絶縁塗料に代えて、参考例2で得た絶縁塗料を用いた以外は、実施例3と同様にして得たものを用いた。

#### 実施例10

参考例1で得た絶縁塗料に代えて、参考例2で得た絶縁塗料を用いた以外は、実施例4と同様にして得たものを用いた。

#### 実施例11

参考例1で得た絶縁塗料に代えて、参考例2で得た絶縁塗料を用いた以外は、実施例5と同様にして得たものを用いた。

#### 実施例12

参考例1で得た絶縁塗料に代えて、参考例2で得た絶縁塗料を用いた以外は、実施例6と同様にして得たものを用いた。

#### 実施例13

参考例1で得た絶縁塗料に代えて、参考例3で

得た絶縁塗料を用いた以外は、実施例6と同様にして得たものを用いた。

#### 実施例19

参考例2で得られた絶縁塗料500g(ポリアミドイミド樹脂分33重量%)に、ポリエチレンワックスA(BASF製PEワックス、分子量約6000)0.5gを添加した。添加方法はポリエチレンワックスA0.5gをキシレン5g中で加熱溶解した後、冷却して分散溶液とし、これを添加し、均一になるまで攪拌、混合し、更に、これに、テトラ-n-プロキシチタン9.7gをmクレゾール184gで希釈したものを徐々に添加し、均一に混合して本発明の自己潤滑性ポリアミドイミド絶縁塗料を得た。

この絶縁塗料は、市販のエステルイミド塗料を7回焼付けた電線上に、1回焼付けてオーバコートした。

#### 実施例20

参考例3で得られた絶縁塗料500g(ポリアミ

クスAH-6 (BASF製、分子量約6,000)

8.3gを添加した。

添加方法はポリエチレンワックスAH-6

8.3gをキシレン10g中で加熱溶解した後、  
冷却して分散溶液とし、これを添加し均一に混合  
し、更に、これに、TBTポリマーB<sub>2</sub>(日本曹達  
(株)製、金属量17.5重量%)0.1gをm-pク  
レゾール10gで希釈した溶液を徐々に添加し、  
均一に混合して本発明の自己潤滑性ポリアミドイ  
ミド絶縁塗料を得た。

この絶縁塗料は、市販のエステルイミド塗料を7  
回焼付けた電線上に、1回焼付けられ、これによっ  
てオーバーコートした。

各比較例および各実施例で得られた絶縁電線の  
特性を第1表に示す。

(以下余白)

第1表

	仕上値 (mm)	導体径 (mm)	皮膜厚 (下)(mm)	皮膜厚 (上)(mm)	外観	動摩係数	往復摩耗性 600g (回)	可溶性 20%伸張	ヒートショック 220℃で30分 (20%伸張)
比較例1	1.080	1.000	0.040	—	良	0.18	242	2d良	2d良
比較例2	1.078	1.000	0.039	—	良	0.16	256	2d良	2d良
比較例3	1.080	1.000	0.038	0.002	良	0.16	63	2d良	2d良
比較例4	1.078	1.000	0.039	—	良	0.16	250	2d良	2d良
実施例1	1.078	1.000	0.039	—	良	0.06	368	2d良	2d良
実施例2	1.080	1.000	0.038	0.002	良	0.07	120	2d良	2d良
実施例3	1.080	1.000	0.038	0.002	良	0.07	115	2d良	2d良
実施例4	1.080	1.000	0.038	0.002	良	0.07	142	2d良	2d良
実施例5	1.080	1.000	0.038	0.002	良	0.06	168	2d良	2d良
実施例6	1.080	1.000	0.038	0.002	良	0.07	111	2d良	2d良
比較例5	1.080	1.000	0.040	—	良	0.18	182	2d良	2d良
比較例6	1.078	1.000	0.039	—	良	0.16	195	2d良	2d良
比較例7	1.060	1.000	0.039	0.002	良	0.16	52	2d良	2d良
比較例8	1.078	1.000	0.039	—	良	0.16	192	2d良	2d良
実施例7	1.078	0.998	0.040	—	良	0.07	342	2d良	2d良
実施例8	1.076	0.998	0.037	0.002	良	0.07	110	2d良	2d良
実施例9	1.078	0.998	0.037	0.002	良	0.07	112	2d良	2d良
実施例10	1.078	0.998	0.037	0.002	良	0.07	124	2d良	2d良
実施例11	1.078	0.998	0.038	0.002	良	0.06	163	2d良	2d良
実施例12	1.078	0.998	0.037	0.002	良	0.18	172	2d良	2d良
比較例9	1.080	0.998	0.041	—	良	0.17	172	2d良	2d良
比較例10	1.078	0.998	0.040	—	良	0.18	53	2d良	2d良
比較例11	1.078	0.998	0.038	0.002	良	0.17	182	2d良	2d良
比較例12	1.078	0.998	0.040	—	良	0.06	300	2d良	2d良
実施例13	1.078	0.998	0.038	0.002	良	0.07	126	2d良	2d良
実施例14	1.078	0.998	0.038	0.002	良	0.07	121	2d良	2d良
実施例15	1.078	0.998	0.038	0.002	良	0.07	134	2d良	2d良
実施例16	1.078	0.998	0.038	0.002	良	0.07	119	2d良	2d良
実施例17	1.078	0.998	0.038	0.002	良	0.06	147	2d良	2d良
実施例18	1.080	0.998	0.039	0.002	良	0.06	153	2d良	2d良
実施例19	1.080	1.000	0.038	0.002	良	0.06	166	2d良	2d良
実施例20	1.078	1.000	0.037	0.002	良	0.06	166	2d良	2d良

第1表より、実施例を用いて得た被覆電線は、比較例のものに比べて、優れた滑り性を示すと共に摩擦性が優れていることが認められる。

又、オーバコート層として用いたばあいにおいて、その皮膜厚が薄くても優れた滑り性を有することが認められる。

(g) 発明の効果

本発明の自己潤滑性ポリアミドイミド絶縁塗料は、従来のポリアミドイミドワニスに比べ、他の特性を損なうことなく、卓越した滑り性を示すと共に、摩擦性も優れる効果を有するのである。

又オーバコートとして使用したばあいにおいて、該オーバコート層の皮膜厚が薄くても優れた滑り性を示し、その工業的価値は非常に大きいものである。

特許出願人 日東電気工業株式会社

代理人 弁理士 澤 喜代治



